

天然有机高分子絮凝剂壳聚糖制备工艺的改进

曾德芳, 余刚, 张彭义, 冯志伟(清华大学环境科学与工程系环境模拟与污染控制国家重点实验室, 北京 100084, E-mail: ygden@tsinghua.edu.cn)

摘要:在壳聚糖的制备过程中,通过在稀酸脱钙阶段加入少量的助剂 A,改过去室温浸泡 16h~24h 为 30℃ 下搅拌 3h,反应物质量比为 10% HCl: 助剂 A: 蟹(虾)壳 = 3.5: 0.5: 1;在浓碱脱乙酰基阶段加入少量助剂 B,改过去 115℃ 下反应 6h 为 105℃ 下反应 2h,反应物质量比为 40% NaOH: 助剂 B: 甲壳素 = 4: 0.2: 1,使壳聚糖的制备成本较原工艺下降了 49%,制备时间缩短了 1 半,产品的主要性能参数(脱乙酰度、粘度、分子量等)均达到或超过美国 Sigma 公司同类产品(Chitosan, C-3646)的水平。

关键词:壳聚糖;絮凝剂;制备工艺;改进

中图分类号:TQ 314.1 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2001)03-03-0123

The Modified Process for Preparing Natural Organic Polymer Flocculant Chitosan

Zeng Defang, Yu Gang, Zhang Pengyi, Feng Zhiwei(State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, Dept. of Environmental Science & Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China E-mail: ygden@tsinghua.edu.cn)

Abstract: The modified process for preparing chitosan from crab or lobster shells was developed. In the decalcification stage, 10% HCl was used as soaking solution with addition of a small quantity of A as a promoter, and the mass ratio of reactants was 10% HCl: A: crab or lobster shells = 3.5: 0.5: 1, continuously stirring the crab or lobster shells at 30℃ for 3h in place of simply soaking the crab or lobster shells at room temperature for 16~24h in the previous process. In the deacetylation stage, 40% NaOH solution was used with addition of a small quantity of B as a promoter, and the mass ratio of reactants was 40% NaOH: B: chitin = 4: 0.2: 1, keeping reaction at 105℃ for 2h in place of at 115℃ for 6h in the previous process. By this new process, the cost of the raw materials used for preparing chitosan was cut down 49%, the preparation time was shortened by one half, and the main properties of this chitosan such as viscosity, deacetylation and molecular weight all approached or exceeded those of the Sigma's commercial chitosan (Chitosan C-3646).

Keywords: chitosan; flocculant; preparation process; amelioration

壳聚糖(Chitosan)作为一种天然、无毒的有机高分子聚合物,在水处理中具有越来越广泛的用途^[1-5],它不仅可取代传统的化学絮凝剂(如明矾、聚铁、聚铝和聚丙烯酰胺等)用于原水的混凝净化处理,而且对水中的 COD、染料和重金属离子等均有较好的去除作用^[6-13]。目前日本每年用于废(污)水处理方面的壳聚糖的量占其生产总量的 80% 以上^[14],而我国目前用于水处理方面的壳聚糖工业化产品尚属空白^[15],其主要原因是壳聚糖的生产成本太高^[16]。因此,如何改进壳聚糖的生产工艺,降低其生产成本,许多学者进行了有益的探索^[17-26]。通过试验,笔者成功地探索出了一套制备壳聚糖的改进生产工艺,使壳聚糖的制备成本较传统工艺下降了 49%,制备时间缩短了 1 半,而且产品

的主要性能指标均达到或超过美国 Sigma 公司的同类产品(Chitosan, C-3646)的指标。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

(1) 主要仪器和试剂 程控式恒温槽(美国 Pylstat 公司),真空泵(PX136 型,日本 Yamato 公司),可调式恒温干燥箱(HX2000 型,国产),万能粉碎机(FW-80 型,国产);所用试剂均为工业一级。

基金项目:国家“九五”科技攻关项目(96-909-05-02-04)

作者简介:曾德芳(1955~),男,副教授,主要从事环境与化学方面的研究,现为武汉理工大学环境工程系在清华大学环境科学与工程系的访问学者。

收稿日期:2000-11-16

(2)分析用主要仪器和试剂 旋转粘度计(TV-501型,德国 HAAKE 公司),红外光谱仪(FRIR20SXB型,美国 Nicolet 公司);所用试剂均为分析纯。

1.2 制备与分析

称取干碎蟹壳 50g 于 500ml 三口烧瓶中,缓慢向瓶中加入 10%的盐酸溶液 175g 和助剂 A 25g,在 30℃下恒温搅拌 3h 进行脱钙反应,分离、水洗、中和、滤干并移至另一 500ml 的三口烧瓶中,并向瓶中加入 10%的氢氧化钠溶液 300g,在 90℃下恒温搅拌 3h 脱蛋白,分离、水洗、中和、滤干后移至另一 500ml 的三口烧瓶中,并向瓶中加入 40%的氢氧化钠溶液 160g 和助剂 B 8g,在 105℃下恒温搅拌 2h 后脱乙酰基,然后分离、水洗、中和、滤干、烘干后得到壳聚糖产品。

将制备的壳聚糖与美国 Sigma 公司的壳聚糖(C-3646)按文献[16]的分析方法进行脱乙酰度、粘度、粘均分子量和红外光谱的分析测试。

2 结果与讨论

2.1 改进工艺的设计原理及最佳反应条件的确定

(1)设计原理 针对传统工艺中存在反应时间长、反应温度高和浓碱消耗大等 3 大问题,为了提高反应活性和加快反应速度,本文试验了系列酸碱反应促进剂,发现助剂 A 和助剂 B 具有较好的促进作用,它们不仅可以大大减少相应酸碱的用量,而且使反应速度明显加快,从而使反应过程中分子的断裂、降解等副反应大大减少,使产品的收率、脱乙酰度、粘度和粘均分子量等均有所提高,成本大大降低。

(2)最佳反应条件的确定 通过实验发现,对壳聚糖的粘度、脱乙酰度影响最大的是稀酸脱钙反应。在确定促进剂前提下,对该反应的反应时间、温度、浓度等进行了正交优化试验。结果表明:在脱钙反应中,当盐酸的浓度太高(>15%)或反应时间太长(>10h)或反应温度过高(>35℃)均可导致分子的急剧降解,从而使粘度和分子量大大下降,失去应用价值;反之,当盐酸的浓度太低(<5%)或反应时间太短(<2h)或反应温度太低(<10℃)时,均可导致脱钙不完全、脱乙酰度大

大下降,同样失去应用价值;只有将盐酸浓度控制在 8%~10%,反应时间控制在 3h,温度控制在 30±2℃时,壳聚糖的粘度和脱乙酰度方可达到最大值。

其次,浓碱高温脱乙酰反应也对壳聚糖的粘度和脱乙酰度有较大影响。当烧碱浓度高于 50%、温度高于 110℃及反应时间超过 5h 时,也会导致粘度、分子量的大大下降,尽管脱乙酰度很高,但粘度太低仍会失去应用价值。正交试验结果表明:烧碱浓度控制在 40%~45%,在 105℃±5℃下反应 2h~3h,可使产品的粘度和脱乙酰度达到最大值。

2.2 改进制备工艺与传统制备工艺的比较

2 种制备工艺流程对比列于图 1^[16]。



图 1 2 种制备工艺流程的比较

Fig.1 The flow chart of the two preparing processes

2 种制备工艺经济效益的比较如表 1 和表 2。

从表 1 和表 2 可以看出,改进工艺比传统工艺降低原料成本 49% 和能耗 1 倍,缩短制备时间 1 半,经济效益明显。

2.3 自制壳聚糖与美国 Sigma 公司壳聚糖(C-3646)的主要性能指标比较

从表 3、图 2 和图 3 可以看出,自制壳聚糖与美国

表 1 2 种工艺原料成本的比较

Table 1 The comparison of the cost of raw materials

原料名称	规格	价格/元·kg ⁻¹	改进工艺		传统工艺	
			耗量/kg·kg ⁻¹	单耗成本/元·kg ⁻¹	耗量/kg·kg ⁻¹	单耗成本/元·kg ⁻¹
蟹虾壳	干品	3.00	4.55	13.63	5.88	17.65
盐酸	工业一级	1.00	5.14	5.14	9.40	9.40
烧碱	工业一级	2.50	5.73	14.33	15.53	38.83
助剂 A	自制	4.00	0.011	0.044		
助剂 B	自制	5.00	0.045	0.225		

表 2 2 种工艺的效益比较

Table 2 The comparison of the benefit between the two processes

工艺	原料成本 /元·kg ⁻¹	平均反应能耗	生产周期 /h
改进工艺	33.37	210 °C/5h	20
传统工艺	65.88	215 °C/12h	42

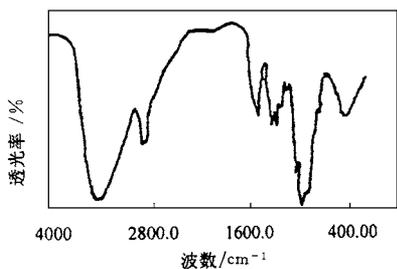


图 2 自制壳聚糖红外光谱图

Fig. 2 IR spectrum of this chitosan

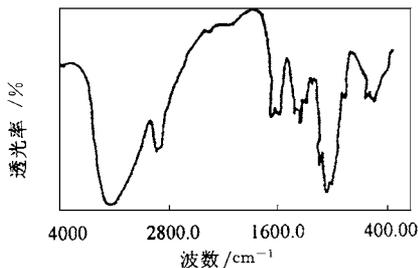


图 3 Sigma 公司壳聚糖红外光谱图

Fig. 2 IR spectrum of Sigma's chitosan

Sigma 公司的壳聚糖 (C-3646) 相比, 二者的红外光谱相似, 而脱乙酰度、粘度和粘均分子量等均超过 Sigma 公司的壳聚糖 (C-3646)。

表 3 自制壳聚糖与 Sigma 公司壳聚糖主要性能指标

Table 3 The main properties of this chitosan and Sigma Co.'s chitosan

产品	脱乙酰度/ %	粘度/ mPa·s	粘均分子量/u
自制壳聚糖	93	350	9.4×10^5
Sigma 公司壳聚糖	85	210	5.5×10^5

3 小结

通过试验获得了天然有机高分子絮凝剂壳聚糖制备的改进工艺。与传统工艺相比, 制备壳聚糖的原料成本降低 49%, 制备周期缩短 1 半, 产品的粘度、脱乙酰度和分子量等性质达到或超过 Sigma 公司的商业产品。

参考文献:

1 Jill Ruhsing Pan, Chihpin Huang, Shuchuan Chen et al. Evalua-

- tion of a modified chitosan biopolymer coagulation of colloidal particles, *Colloids and Surfaces*, 1999, **147**:359 ~ 364.
- 2 Chihpin Huang, Shuchuan Chen, Jill Ruhsing Pan, Optimal condition for modification of chitosan. *Technical Note*, 2000, **34** (3):1507 ~ 1062.
- 3 陈元彩, 肖锦. 天然有机高分子絮凝剂研究与应用. *环境科学进展*, 1999, **7**(3):84 ~ 88.
- 4 陈玉娥, 徐志勇. CH 型絮凝剂处理废水的应用. *湖南化工*, 2000, **30**(1):35 ~ 37.
- 5 黄丽莎, 李加新, 邱舜钿. 壳聚糖在污水中的应用. *佛山科学技术学院(自然科学版)*, 1999, **17**(3):11 ~ 13.
- 6 Avo Georgiev Lalov, Illia Illiev Guerginov, Milka Asenova Krysteva et al. Treatment of waste water from distilleries with chitosan. *Wat. Res.*, 2000, **34**(5):1503 ~ 1506.
- 7 崔淑玲. 壳聚糖在纺织印染行业的应用. *染整技术*, 1999, **21**(2):16 ~ 19.
- 8 陈天, 汪士新, 戴宁康. 壳聚糖对酸性染料的吸附作用. *江苏农学院学报*, 1996, **18**(3):93 ~ 96.
- 9 Feng Chin Wu, Rur-Ling Teng, Ruey-Shin Juang. Comparative adsorption of metal and dye on flake and bead-types of chitosans prepared from fishery wastes. *Hazardous Materials*, 2000, **B73**:63 ~ 75.
- 10 贤春, 杨玉英, 段丽梅等. 壳聚糖对金属离子吸附作用的研究. *内蒙古民族师院学报(自然科学版)*, 1999, **14**(1):52 ~ 54.
- 11 刘艳如, 陈盛, 余萍等. 水溶性壳聚糖与锌的络合. *福建师范大学学报*, 1998, **14**(2):58 ~ 61.
- 12 谭淑英等. 壳聚糖乙酸酯冠醚对金属离子的吸附性能研究. *环境科学*, 1999, **20**(3):59 ~ 62.
- 13 彭长宏等. 接枝羧基壳聚糖的合成及其对金属离子的吸附性能. *环境科学*, 1998, **19**(5):29 ~ 33.
- 14 张萍, 黄焕利. 废弃甲壳资源化利用制备天然高分子甲壳素/壳聚糖研究. *四川环境*, 1997, **16**(4):8 ~ 11.
- 15 祁鲁梁, 李永存, 杨小莉. *水处理药剂及材料实用手册*. 北京:中国石化出版社, 2000.3 ~ 24.
- 16 蒋挺大. *甲壳素*. 北京:中国环境科学出版社, 1996.18 ~ 56.
- 17 Roula B Qaqish, Mansoor M Amiji. Synthesis of a fluorescent chitosan derivative and its application for the study of chitosan-muslin interactions. *Carbohydrate Polymer*, 1999, **38**:99 ~ 107.
- 18 Alla V Ilyina, Natalya Yu Tatarinova, Valery P Varlamov. The preparation of low molecular weight chitosan using chitinolytic complex from streptomycetes kurssanovit. *Process Biochemistry*, 1999, **34**:875 ~ 878.
- 19 Naoki Kubota, Nobuhide Tatsumoto, Kakayuki Sano et al. A simple preparation of half N-acetylated chitosan highly soluble in water and aqueous organic solvents. *Carbohydrate Research*, 2000, **324**:268 ~ 274.
- 20 Signini R, Desbrieres J, SP Camptana Filho. On the stiffness of chitosan hydrochloride in acid-free aqueous. *Carbohydrate Polymer*, 2000, **43**:351 ~ 357.
- 21 那海秋, 刘宝忠, 张德智. 壳聚糖的性质、制备及应用. *辽宁化工*, 1997, **26**(4):194 ~ 196.
- 22 牟占军, 黄锡文. 甲素脱乙酰反应条件的试验研究. *内蒙古工业大学学报*, 1999, **18**(2):109 ~ 113.
- 23 孙加龙, 班为平, 张运展. 壳聚糖制备工艺探讨. *大连轻工业学院学报*, 2000, **19**(1):1 ~ 3.
- 24 柴平海, 张文清, 金鑫荣. 甲壳素/壳聚糖开发和研究的动向. *化学通报*, 1999, **7**:8 ~ 11.
- 25 郭开宇, 赵谋明. 甲壳素/壳聚糖的研究及其在食品工业中的应用. *食品与发酵工业*, 2000, **26**(1):59 ~ 62.
- 26 陈纯馨, 袁毅桦, 赖兴华等. 壳聚糖及其衍生物的制备研究. *湖南化工*, 1999, **29**(3):12 ~ 15.